

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348720

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
C01B 31/04  
H01M 10/40

(21)Application number : 11-155966

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1999

(72)Inventor : YOKOYAMA AKIRA  
KAWAI TAKANOBU  
WAKIZAKA TAKASHI  
KATAOKA KYOKO

(54) GRAPHITE CARBON MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL INCLUDING THEREON GRAPHITE HAVING GRAPHITIZATION HIGHER THAN THAT OF INSIDE GRAPHITE, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To use a graphite carbon material having a high capacity and little capacity loss as a negative electrode material for a lithium ion secondary battery, and to provide a method for fabricating the same.

SOLUTION: This graphite carbon material includes thereon graphite having a graphitization higher than that of inside graphite. By a mechanochemical coating method, a mesophase pitch having a softening point of 300-390° C is applied to the surface of powder obtained by pulverizing needle coke powder or graphite powder obtained by graphitizing the needle coke powder which has an average particle size of 10-20 µm, is crushed and grained in a grain size distribution of 2-80 µm and has a rate of 90% or more of a needle-like portion to an amorphous portion under the observation by a polarizing microscope, or fiber obtained by carbonizing or graphitizing mesophase pitch fiber or PAN (polyacrylonitrile) fiber, followed by infusibilizing, crushing, carbonizing/burning and graphitizing, thereby obtaining the graphite carbon material including thereon the graphite having a graphitization higher than that of the inside graphite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-348720

(P2000-348720A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-155966

(22) 出願日 平成11年6月3日 (1999. 6. 3)

(71) 出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72) 発明者 横山 昭

神奈川県横浜市磯子区森2-18-9

(72) 発明者 河井隆伸

東京都世田谷区下馬3-39-7-301

(72) 発明者 脇阪 敬

神奈川県横浜市金沢区富岡東3-14-28

(72) 発明者 片岡 恭子

神奈川県横浜市旭区白根2-43-6-403

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つリチウムイオン二次電池負極材用黒鉛質炭素材とその製法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の負極材に高容量でかつ容量ロスの少ない黒鉛質炭素材とその製法を提供する。

【解決手段】 内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛質炭素材とする。その製法は、粒子の平均粒子径が10～20  $\mu\text{m}$ で、粒度分布が2～80  $\mu\text{m}$ に粉碎・整粒され、偏光顕微鏡下の観察において、晶質部分のニードル状部分の割合（以下N率）が90%以上のニードルコークス粉末若しくはこれを黒鉛化した黒鉛粉末又はメソフェーズピッチ繊維又はPAN（ポリアクリロニトリル）繊維を炭化又は黒鉛化した繊維を粉碎させた粉末表面に、軟化点300～390℃のメソフェーズピッチをメカノケミカル法によりコーティングし、不融化、解砕、炭化焼成、黒鉛化して内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛質炭素材を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つことを特徴としたリチウムイオン二次電池負極材用黒鉛質炭素材。

【請求項2】粒子の平均粒子径が $10\sim 25\mu\text{m}$ で、粒度分布が $2\sim 80\mu\text{m}$ に粉碎・整粒され、偏光顕微鏡下の観察において、晶質部分のニードル状部分の割合（以下N率）が90%以上のニードルコークス粉末若しくはこれを黒鉛化した黒鉛粉末又はメソフェーズピッチ繊維又はPAN（ポリアクリロニトリル）繊維を炭化又は黒鉛化した繊維を粉碎させた粉末表面に、軟化点 $300\sim 390^\circ\text{C}$ のメソフェーズピッチをメカノケミカル法によりコーティングし、不融化、解砕、炭化焼成、黒鉛化して内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つリチウム二次電池負極材用黒鉛質炭素材の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは負極材料として黒鉛を使用したリチウムイオン二次電池の高容量でかつ容量ロスの少ない黒鉛質炭素材を提供する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウムイオン二次電池は、軽量・高容量化が盛んに行われており、負極材としての炭素材料の研究も数々報告されている。

【0003】この炭素材料には、結晶化の進行した黒鉛質と結晶化があまり進行していない難黒鉛化質炭素の二種類に大きく分かれており、各々使用される携帯電話、ノート型パソコン等の電気機器の性質によって使い分けられている。

【0004】負極材を黒鉛質炭素材としたものは、3.6V程度の高電位を保ちながら放電をし続け、放電末期に急激に電位が降下する。

【0005】一方、負極材を炭素質或いは難黒鉛化炭素材としたものは、黒鉛材の理論容量 $372\text{mAh/g}$ をはるかに上回る容量を示すが、放電と共に電位が降下する。電池容量のうち電位の低い部分が主であるため、駆動上、高電位を必要とする機器には不適である。

【0006】負極材に黒鉛質炭素材を用いたものでは、例えば特開平4-190556号がある。この方法は、メソフェーズカーボンを黒鉛化しただけのものを使用しており、負極材として用いての容量が先に述べた黒鉛の理論容量に比較して低い。

【0007】また、黒鉛粉末の表面に炭素質材を被覆する方法では、特開平6-84516に、負極材料のX線回折による平均層面間隔 $d(002)$ が $3.354\text{\AA}$ 以上で且つC軸方向の結晶子の大きさが $200\text{\AA}$ 以上の黒鉛表面を、アモルファスカーボン層または平均層面間隔 $d(002)$ が $3.43\text{\AA}$ 以上でC軸方向の結晶の大きさが $200\text{\AA}$ 以下のコークス層で被覆

したものがある。

【0008】さらに、特開平5-121066では、平均層面間隔 $d(002)$ が $3.37\text{\AA}$ 未満の黒鉛粉末の表面に平均層面間隔 $d(002)$ が $3.37\text{\AA}$ 以上の炭素質炭素を被覆したものがある。しかし、これら二つの方法では、これらの材料を負極に用いたときの充放電容量が幾分高くなるが、放電末期に端子（電池）電圧が低下するために、一定電圧で使用可能な電池容量は、充放電容量の80%以下に留まる。

【0009】また、特開平8-180903では、黒鉛粉末の表面を無定形炭素で被覆したものがあるが、この方法では、単に放電末期の負極電位を上昇させ、電池電圧が急激に低下するのを穏やかにするだけに過ぎず、本質的に充放電容量をアップするものではない。

【0010】以上の方法では、電池容量をアップさせたとはいえず、市場が要求する高い一定電圧で大容量を有するリチウムイオン二次電池用負極材の開発において更なる容量アップが必要とされる。

【0011】本発明は、上述した従来の技術の問題点を解決し、一定電圧で使用可能な高容量のリチウムイオン二次電池負極材用炭素材料を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成する為、ニードルコークスの粉末若しくはこれを黒鉛化した黒鉛粉末又はメソフェーズピッチ繊維又はPAN（ポリアクリロニトリル）繊維を炭化又は黒鉛化した繊維を粉碎させた粉末（以下ミルドファイバーという）を基材として、粉末表面に軟化点 $300\sim 390^\circ\text{C}$ の石炭系又は石油系メソフェーズピッチをメカノケミカル法によりコーティングし、軽度の酸化処理をし、炭化焼成、黒鉛化し、粉体全体を黒鉛質とした。

【0013】得られた炭素材料は、ニードルコークス若しくはニードルコークスを黒鉛化した粉末やミルドファイバーとピッチの熱収縮率の違いから、ピッチ部分がより収縮する結果となり、表面層から深さ方向に $150\sim 500\text{\AA}$ 、表面に対し平行方向に $1000\text{\AA}$ 以上の長さに内部黒鉛よりも黒鉛結晶化が進行した黒鉛を表層に持つ。この為、メソフェーズピッチ由来の表層部分に、より多くのリチウムがインターカレーションすることができる。

【0014】さらに、その表層部と異なる結晶構造部（すなわちコア部分であるコークス由来の黒鉛部分）との境界面に結晶配向の整合性が乱れた部分が生成するため、この部分にもリチウムが多く入り込めることで、容量を増加させると推定できる。又、ピッチベースの黒鉛材で基材の黒鉛粉末を覆うため、比表面積が小さくなりマイクロポアの生成を抑制されることから電解液との反応性が低くなり、電解液の分解を抑えるものと推測される。

【0015】更にこの製造方法によれば、未処理の場合に比べ、生成された粉体の高密度を高くすることが出

来るので電極シート作成時の圧力も少なめで高密度化が可能である。以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 【0016】

【実施例1】熱膨張率が $5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、N率（偏光顕微鏡下の観察において、晶質部分のニードル状部分の割合）95%の石炭系ニードルコークスを粉碎し、整粒し、平均粒子径 $13\mu\text{m}$ 、粒子径 $6 \sim 32\mu\text{m}$ の粒子が全体の70vol%となるような粉末を得た。粒子の長径aと短径bの比は $a/b=2$ であった。

【0017】この粉末100重量部に対して平均粒子径 $10\mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 $300^{\circ}\text{C}$ 、メソフェーズ量95%のメソフェーズピッチ粉末20重量部をブレンダーに仕込み、室温で均一に混合させた。この後擂潰機を使用し5時間メカノケミカル反応させて、コークス粉末の周囲にメソフェーズピッチをコーティングした。

【0018】これを空气中で徐々に昇温し、最終的に $280^{\circ}\text{C}$ で処理し、コーティングされたメソフェーズピッチ部分を熱不融化した。全体を軽く解砕した後、窒素雰囲気下 $1000^{\circ}\text{C}$ で焼成後、更に黒鉛化炉に移し、アルゴン雰囲気下 $3000^{\circ}\text{C}$ で処理し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

#### 【0019】

【実施例2】熱膨張率 $7.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、N率98%の石油系ニードルコークスを粉碎し、平均粒子径 $14.6\mu\text{m}$ 、粒子径 $6 \sim 32\mu\text{m}$ の粒子が全体の68vol%となるように整粒した。得られた粒子の長径aと短径bの比は $a/b=3$ であった。

【0020】この粉末100重量部に対して、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 $360^{\circ}\text{C}$ のメソフェーズピッチ粉末20重量部をブレンダーに仕込み、室温で均一に混合させた。この後、ホソカワミクロン（株）製のメカノフュージョンAM80F型で、0.5時間メカノケミカル処理を行った。この後、実施例1と同方法で処理し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

#### 【0021】

【実施例3】コークス粉末100重量部に対してメソフェーズピッチ粉末25重量部にした他は、実施例1と同原料・同方法にて製造し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

#### 【0022】

【実施例4】コークス粉末を100重量部に対してメソフェーズピッチ粉末10重量部にし、混合後、メカノケミカル処理に（株）奈良機械製作所製のハイブリータイザーNHS-3型を用いた他は、実施例1と同原料・同方法にて製造し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

【0023】【実施例5】メソフェーズピッチ繊維を空気雰囲気中で酸化させ、窒素雰囲気にて $1000^{\circ}\text{C}$ 焼成炭化した炭素繊維を粉碎して得た平均粒子径 $15.6\mu\text{m}$ のミルドファイバー100重量部と、実施例1と同じピッチ20重量部とを室温においてブレンダーで混合し、実施例1と同じ方法でミルドファイバーの表面にメカノケミカル反応させてメソフェーズピッチをコーティングした。

【0024】以下、実施例1と同方法にて製作し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

【0025】【実施例6】PAN繊維を空気雰囲気中で酸化させ、窒素雰囲気にて $1000^{\circ}\text{C}$ 焼成炭化した炭素繊維を粉碎して得た平均粒子径 $14.8\mu\text{m}$ のミルドファイバー100重量部と、実施例1と同じピッチ20重量部とを室温においてブレンダーで5時間混合し、ミルドファイバーの表面にメカノケミカル反応させたメソフェーズピッチをコーティングした。

【0026】以下、実施例1と同方法にて製作し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

#### 【0027】

【比較例1】実施例1と同じ石炭系ニードルコークスを粉碎、整粒し、平均粒子径 $12.15\mu\text{m}$ の粉末を得た。この粉末を焼成、さらにアルゴン雰囲気下 $3000^{\circ}\text{C}$ で20分間処理し、黒鉛粉末を得た。

#### 【0028】

【比較例2】実施例1と同じ石炭系ニードルコークスとメソフェーズピッチを用い、コークス粉末100重量部にに対しメソフェーズピッチ粉末5重量部にした他は、実施例1と同じ方法にて製造し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

#### 【0029】

【比較例3】実施例1と同じ石炭系ニードルコークスとメソフェーズを用い、コークス粉末100重量部にに対しピッチ30重量部にした他は、実施例1と同じ方法にて製造し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

#### 【0030】

【比較例4】実施例1と同じメソフェーズピッチだけを用い、この粉末を大気中 $280^{\circ}\text{C}$ に加熱し不融化し、窒素雰囲気下焼成後、さらにアルゴン雰囲気下 $3000^{\circ}\text{C}$ で20分間熱処理し、黒鉛粉末を得た。

#### 【0031】

【比較例5】 $10.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、N率2%の石炭系コークスを用いた他は、実施例1と同じピッチを用い同方法にて製造し、全体が黒鉛化され内部黒鉛よりも黒鉛化性が高い黒鉛を表層に持つ黒鉛粉末を得た。

【0032】各実施例及び比較例によって得られた炭素

粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン10重量部に、N-メチル-2-ピロリドンを混合後ペースト化し、ドクターブレードを用いて銅箔上に塗布し150℃で1時間乾燥後、2t/cm<sup>2</sup>でプレスし電極シートとした。

【0033】対極と参照極にリチウム金属を用い、電解液として1M LiClO<sub>4</sub>-EC/MEC（体積比1:1）を用いて三極式試験セルを構成し、充放電サイクル試験を行った。

【0034】充放電試験は、以下に述べる方法で行った。充電条件は、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で10mVまで充電し、電圧が10mVになった時に定電圧充電に切り換え、電流値が0.001mAになるまで充電した。放電条件は、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で1.5Vまで放電した。環境温度は30℃で、測定範囲は0.01~1.5Vである。

【0035】また、得られた黒鉛粉末の平均層面間隔は、TEM写真より算出した値とX線回折求めたものであ

る。ラマン分光分析によりR値を求めた。R値は励起波長が5145Åのレーザーラマン分光法測定におけるスペクトルで炭素網面の積層構造を示す1580cm<sup>-1</sup>付近のピークと乱層構造を示す1360cm<sup>-1</sup>付近のピークの強度比I<sub>1360</sub>/I<sub>1580</sub>から求めた表1には、各々の測定結果を示した。

【0036】本発明の実施例では、いずれも充電容量340mAh/g以上、放電容量が330mAh/g以上で、充放電効率が92%以上と高く、良好のものが得られた。

【0037】即ち、配向性の高いニードルコークスの表面にピッチをコートすることにより、炭化収縮率の大きい黒鉛化処理でピッチ由来の黒鉛が延伸され、黒鉛粉末の表面層の部分がより結晶化が進行し、高容量で充放電効率の良好なLiイオン電池負極材用炭素材料が得られることが判明した。

【0038】

【表1】

	TEM写真による				X線回折結果		ラマンR値	内部材質のラマンR値	充放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	備考
	平均粒子径 (μm)	層面間隔 (Å)	層面間隔の標準偏差 (Å)	層面間隔の最大値 (Å)	d (110) (Å)	L c (110) (Å)						
実施例1	13.6	1.32	1.35	>1000	3.350	>1000	0.036	0.029	350	356	93.2	
実施例2	13.2	1.33	1.35	>1000	3.356	>1000	0.038	0.033	375	360	93.1	
実施例3	13.4	1.31	1.35	>1000	3.330	>1000	0.042	0.029	394	366	92.7	
実施例4	13.6	1.31	1.35	>1000	3.358	>1000	0.022	0.029	392	362	92.1	
実施例5	14.0	1.29	1.33	>1000	3.350	>1000	0.038	0.039	379	353	93.0	
実施例6	14.8	1.34	1.36	>1000	3.360	>1000	0.040	0.051	365	352	91.4	
比較例1	12.5	1.34	1.30	>700	3.381	>1000	0.029	—	415	320	77.5	ニードル型で得た
比較例2	13.1	1.33	1.35	>1000	3.359	>1000	0.033	0.029	368	332	78.4	ピンチ下止
比較例3	14.0	1.29	1.33	>1000	3.358	>1000	0.036	0.029	362	309	78.4	ピンチ下止
比較例4	12.9	1.33	1.36	20~60	3.343	805	0.305	—	335	305	91.0	二層構造で得た
比較例5	14.1	1.33	1.35	>1000	3.358	>1000	0.051	—	345	310	89.9	

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 EA02 EA03 EA05 EB02 EB06  
EC02 EC06  
5H003 AA02 AA07 BA01 BA03 BA04  
BB02 BC01 BC02 BC05 BD01  
BD02 BD03  
5H029 AJ03 AL07 CJ02 CJ08 DJ15  
DJ16 DJ17 HJ02 HJ05 HJ14